

Орлов К.Е., Толмачёв Е.М.
konstantin_orlov_98@mail.ru

РАСЧЁТ РЕЗОНАНСНОЙ ЧАСТОТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ ВОДОЙ

Аннотация. В работе изложена методика и основные результаты теоретического расчёта резонансных длин волн и частот поглощения СВЧ излучения для основных структурных составляющих жидкой воды в интервале температур (293К-353К).

Ключевые слова: резонансная частота, структурные составляющие, длина волны.

Abstract. This work describes the methodology and the main results of the theoretical calculation of the resonant wavelengths and microwave absorption frequencies for the main structural components of liquid water in the temperature range of (293K-353K).

Keywords: resonance frequency, structural components, wavelength.

Введение

В настоящее время подавляющее большинство атомных и тепловых электростанций в качестве теплоносителя используют воду. Основной принцип работы этих станций заключается в превращении жидкой воды в пар, который будет вращать турбину для выработки электроэнергии.

Поэтому снижение затрат энергии на испарение воды является актуальным вопросом на сегодняшний день. На данный момент одним из самых эффективных, но пока не реализованных, методов, позволяющих это осуществить, является уменьшение числа сложных структурных составляющих молекул воды, т.е. разрыв водородных связей.

Полагая, что структура воды состоит в основном из мономолекул, димеров и тетраэдров, в силу различия их линейных и объемных размеров, каждая структурная единица будет иметь собственную частоту колебаний.

Логично предположить, что подобное разрушение водных ассоциатов произойдёт при частотах колебаний воды, близких или равных резонансной частоте колебания.

В данной работе описана теоретическая методика расчёта этих частот, не углубляясь в тонкости практического применения полученных данных.

Методика эксперимента

Основой нашей методики стало предположение что вода имеет квазикристаллическую структуру и во время встречи молекулы ведут себя как гармонические осцилляторы, оси которых направлены так, что молекула движется по сферическому объёму. Данное предположение было удачно применено Самойловым. [1,2]. Из выражения для среднего периода колебаний, получим формулу частоты

$$\nu = \frac{3}{2 \cdot a} \cdot \left(\frac{k \cdot T}{\pi \cdot m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

где a – средняя амплитуда колебаний, m – приведённая масса колеблющейся частицы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура в (К).

Если величину (a) принять равной удвоенному линейному расширению квазирешетки жидкости при изменении температуры от абсолютного нуля до T , то пренебрегая колебаниями при абсолютном нуле, получим выражение

$$a = 2 \cdot \alpha \cdot T \quad (2)$$

где α – коэффициент линейного расширения жидкости

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3)$$

где c – скорость света в вакууме $3 \cdot \frac{10^{10} \text{ см}}{с}$

В справочной литературе приведены значения коэффициента объемного расширения воды в интервале температур $0 \div 80$ °С: $0^\circ - 1$; $20^\circ - 1,0016$; $40^\circ - 1,0076$; $60^\circ - 1,0168$; $80^\circ - 1,0287$ [3].

Расчёт габаритных размеров молекулы

Нами были рассчитаны габаритные размеры структурных составляющих воды.

Атом водорода имеет радиус $r_H = 0,38 \text{ \AA}$.

Радиус атома кислорода равен $R_O = 0,6 \text{ \AA}$

Угол между связями Н – О – Н равен $\alpha = 105^\circ$

Длина связи Н – О равна $L = 0,98 \text{ \AA}$

Рассчитаем габаритный размер C молекулы воды.

Проекция a длины связи L на ось абсцисс равна

Угол β – угол между О – Н связью и горизонтальной осью x

$$a = L \cdot \cos \beta = 0,98 \cdot \cos \left(\frac{180 - 105}{2} \right) = 0,7775 \text{ \AA} \quad (4)$$

Габаритная длина молекулы воды С:

$$C_{H_2O} = 2 \cdot a + 2 \cdot r_H = 2 \cdot 0,7775 + 2 \cdot 0,38 = 2,319 \text{ \AA} \quad (5)$$

Учитывая, что димерный ассоциат молекул воды обнаруживается даже при 100°C в водяном паре, можно предполагать, что димеры существуют и в жидкой фазе воды.

Габаритный размер димера будет равен удвоенному размеру молекулы воды.

$$C_{(H_2O)_2} = 2 \cdot C_{H_2O} = 2 \cdot 2,319 = 4,638 \text{ \AA} \quad (6)$$

Длина водородной связи $m = 1,76 \text{ \AA}$

Вокруг тетраэдрического ассоциата можно описать окружность с радиусом $R_{\text{тетр}}$ равным:

$$R_{\text{тетр}} = m + L + R_O = 1,76 + 0,98 + 0,6 = 3,34 \text{ \AA} \quad (7)$$

Габаритный размер тетраэдрического ассоциата молекул воды 3,34 \AA.

Определение резонансных частот колебаний молекул в ассоциатах

При расчёте резонансных частот приращение диаметра за счет теплового движения молекулы ΔD приравнивалось к коэффициенту линейного расширения жидкости α в формуле (2).

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 = \frac{\pi}{6} \cdot D^3 = 0,5233 \cdot D^3 \quad (8)$$

Считаем, что габаритный размер молекулы воды равен ее диаметру. Габаритный размер молекулы воды равен 2,319 \AA, следовательно объем, занимаемый одной молекулой при 273 К будет равен:

$$V = 0,5233 \cdot 2,319^3 = 6,526 \text{ \AA}^3 \quad (9)$$

Вследствие теплового движения молекул воды объем занимаемый молекулой при 20 °C возрастает с 1,0 до 1,0016 раз.

Объем, занимаемый молекулой воды при 20 °C равен:

$$V_{20} = V \cdot 1,0016 = 6,526 \cdot 1,0016 = 6,5364 \text{ \AA}^3 \quad (10)$$

Диаметр молекулы при 20 °C

$$D_{20} = \sqrt[3]{\frac{V_{20}}{0,523}} = \sqrt[3]{\frac{6,5364}{0,523}} = 2,321 \text{ \AA} \quad (11)$$

Приращение диаметра за счет теплового движения молекулы при 20 °C равно:

$$\Delta D = D_{20} - C_{H_2O} = 2,321 - 2,319 = 0,002 \text{ \AA} \quad (12)$$

По формуле (2)

$$a = 2 \cdot 0,002 \cdot 293 = 1,172 \text{ \AA}$$

Тогда из формул (1) и (3) получаем

$$\nu = \frac{3}{2 \cdot 1,172 \cdot 10^{-10}} \cdot \left(\frac{1,2805 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{\pi \cdot 3 \cdot 10^{-23}} \right)^{0,5} = 8,381 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$$

$$\lambda = \frac{3 \cdot 10^{10}}{8,381 \cdot 10^{10}} = 0,357 \text{ см}$$

С учётом всего сказанного, используя формулы (1), (2) и (3) были рассчитаны резонансные частоты и длины волн структурных составляющих воды для интервала температур 293К-353К. Результаты зависимости амплитуды колебаний от температуры для наглядности представлены на рисунке 1.

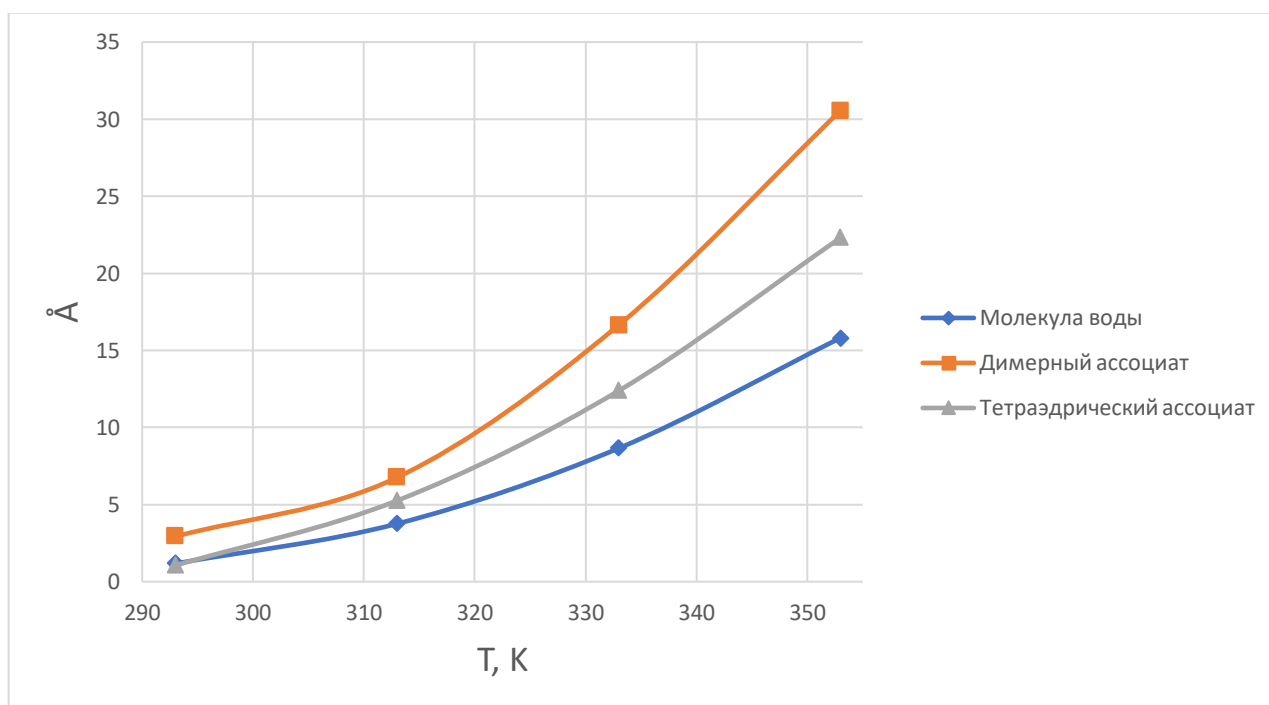


Рисунок 1 – Влияние температуры на амплитуду колебаний

В таблице 1 приведены основные результаты теоретического расчёта.

Таблица 1 – Основные результаты расчёта резонансных частот для мономолекулы, димерного и тетраэдрического ассоциата.

Т, К	(H ₂ O) R = 2,319 Å			(H ₂ O) ₂ R = 4,648 Å			(H ₂ O) ₄ R = 3,34 Å		
	a, Å	ν , 10 ¹⁰ Гц	λ , см	a, Å	ν , 10 ¹⁰ Гц	λ , см	a, Å	ν , 10 ¹⁰ Гц	λ , см
293	1,172	8,381	0,357	2,93	2,378	1,262	1.054	4.671	0,642
313	3,756	2,702	1,1	6,76	1,065	2,817	5,258	0.964	3,112
333	8,658	1,21	2,479	16,65	0,446	6,72	12,387	0,4242	7,072
353	15,814	0,682	4,397	30,558	0,250	12	22,309	0,242	12,39

Рабочая частота СВЧ печи равна 2,45 ГГц, что соответствует резонансной частоте, найденной с помощью нашей методики. Из уравнения (3) следует, что длина волны резонансного поглощения СВЧ излучения будет равна 12,24 см. Эта величина хорошо согласуется с результатами наших расчетов и подтверждает вывод, что структурно вода состоит из димерно-тетраэдрических ассоциатов, имеющих наиболее близкую длину волны к длине волны резонансного поглощения воды СВЧ излучения.

Определение собственных частот колебаний атомов водорода в молекуле воды

Определение собственных частот колебаний атомов водорода выполнено с помощью задания функции Лагранжа для системы Н-О-Н.

Определим применимость данной методики к этой задаче. Рассмотрим систему материальных точек, взаимодействующих друг с другом, но ни с какими посторонними телами; т.е. система замкнута. Оказывается, что взаимодействие между материальными точками может быть описано прибавлением к функции Лагранжа невзаимодействующих точек определённой (зависящей от характера взаимодействия) функции координат.

В таком случае функция Лагранжа имеет вид: [4]

$$L = \sum_a \frac{m_a \cdot \dot{\vartheta}_a^2}{2} - U(r_1, r_2, \dots) \quad (13)$$

где, r_a – радиус-вектор а-ой точки, U – потенциальная энергия системы.

Таким образом делаем вывод, что в качестве необходимого допущения пренебрегаем взаимодействием молекул с молекулами ближнего и дальнего порядка. Данное пренебрежение допустимо, т.к. энергия водородной связи

21,5 кДж/моль, (по средствам которой происходит взаимодействие водорода с кислородом другой молекулы), примерно в 20 раз меньше энергии ковалентной связи =460кДж/моль. Влиянием стерического фактора, на собственные частоты колебаний атомов, пренебрегаем, т.к. положение молекулы в однородном пространстве не влияет на поведение отдельных атомов. [5]

Дальнейший расчёт выполнен при помощи формализма Лагранжа. Система рассматривается как чисто механическая, пренебрегаем квантовыми эффектами.

На рисунке 2 показана деформация молекулы воды под действием внешнего электро-магнитного поля

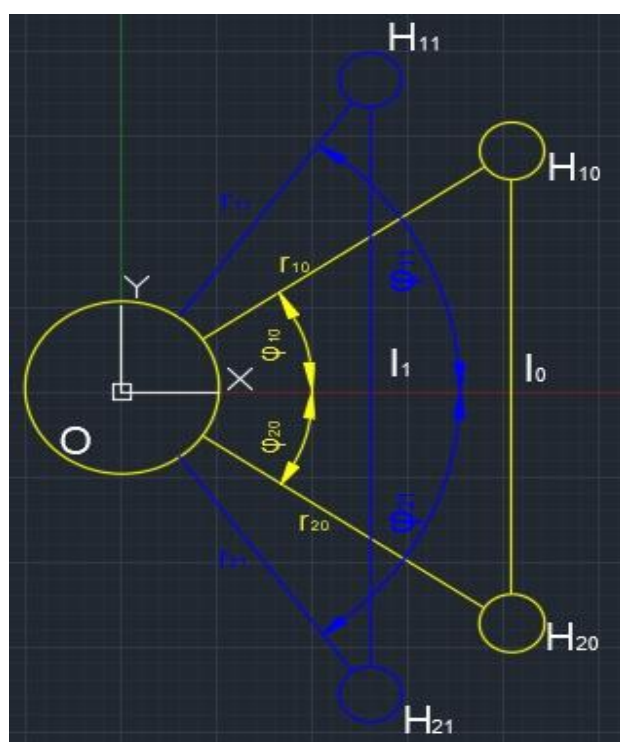


Рисунок 2 – Деформация молекулы под действием ЭМ поля

Математический расчёт системы с помощью уравнения Лагранжа

Зададим кинетическую и потенциальную энергию системы:

$$T = \frac{1}{2} \cdot m_1 \left(\left(\frac{\partial r_1}{\partial t} \right)^2 + r_1^2 \cdot \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} \right)^2 \right) + \frac{1}{2} \cdot m_2 \left(\left(\frac{\partial r_2}{\partial t} \right)^2 + r_2^2 \cdot \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} \right)^2 \right) \quad (14)$$

где Т – кинетическая энергия системы, r_i - радиус вектор, проведённый из центра атома кислорода к центру атома водорода, m – массы атомов водорода, φ_i – угол между осью абсцисс и r_i

$$U = 0,5 \cdot k_1 \cdot (r_1 - r_{10})^2 + 0,5 \cdot k_2 \cdot (r_2 - r_{20})^2 + 0,5 \cdot k_l \cdot (l - l_0)^2 \quad (15)$$

где k_i – коэффициенты жёсткости связей между соответствующими атомами.

После дифференцирования кинетической и потенциальной энергии системы по всем независимым переменным, получим систему неоднородных дифференциальных уравнений, линеаризовав которую сможем записать решение в виде $e^{i\Omega t}$.

Выпишем определитель матрицы, которая образована данной системой:

$$\begin{vmatrix} -\Omega^2 + \omega_1^2 + (\sin \varphi_0 \cdot \omega_{l1})^2 & (\omega_{l1} \cdot \sin \varphi_0)^2 & A_1 & A_1 \\ (\omega_{l2} \cdot \sin \varphi_0)^2 & -\Omega^2 + \omega_2^2 + (\omega_{l2} \cdot \sin \varphi_0)^2 & A_2 & A_2 \\ B_1 & B_1 & -\Omega^2 + C_1 & C_1 \\ B_2 & B_2 & C_2 & -\Omega^2 + C_2 \end{vmatrix} \quad (16)$$

где $A_2 = r_0 \sin \varphi_0 \cdot \cos \varphi_0 \cdot \omega_{l2}^2$,

$$A_1 = r_0 \sin \varphi_0 \cdot \cos \varphi_0 \cdot \omega_{l1}^2$$

$$B_1 = \frac{1}{r_0} \cdot \sin \varphi_0 \cdot \cos \varphi \cdot \omega_{l1}^2$$

$$B_2 = \frac{1}{r_0} \cdot \sin \varphi_0 \cdot \cos \varphi \cdot \omega_{l2}^2$$

$$C_1 = (\cos \varphi_0 \cdot \omega_{l1})^2$$

$$C_2 = (\cos \varphi_0 \cdot \omega_{l2})^2$$

Решение полученного определителя выполнено в программном комплексе Mathcad. Внешняя частота колебаний, заданная при решении данной задачи, равнялась резонансной частоте колебаний для мономолекулы при 293К, из таблицы 1. Результаты расчётов представлены в виде графика на рисунке 3.

Из формулы (16) следует, что резонансную частоту, при заданной частоте внешнего электромагнитного излучения, данная система имеет при значении детерминанта равного 0.

Таким образом система имеет 6 решений, симметрично расположенный относительно оси ординат. Положение корней относительно этой оси, характеризует полуплоскость колебаний атомов в молекуле воды. Корни имеющие положительные координаты по оси абсцисс, характеризуют колебания в 1-ой и 4-ой четвертях, решения с отрицательными координатами по оси абсцисс показывают колебания во 2-ой и 3-й четвертях координатной плоскости.

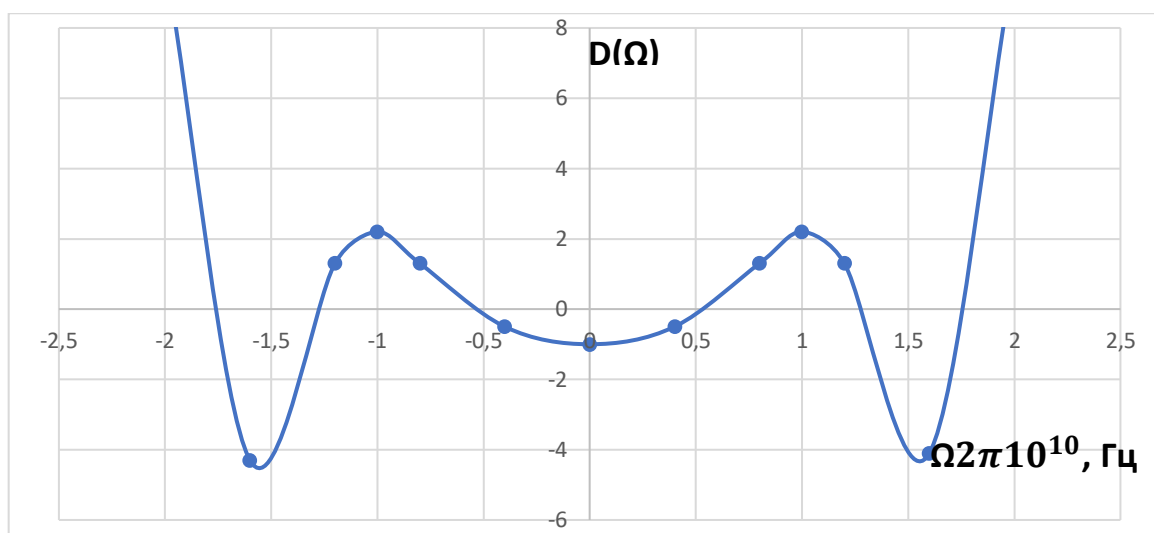


Рисунок 3 – Зависимость значения детерминанта от собственной частоты колебаний атомов

Наибольшие значения частот, по абсолютной величине, характеризуют колебания атомов водорода вдоль ковалентных связей. Наименьшие значения частот относятся к колебаниям атомов водорода по прямой, соединяющей их центры.

Аналогичная работа была проделана, с величинами внешних частот, равные частотам резонансного колебания мономолекулы при 313К, 333К, 353К. Результаты расчётов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные результаты расчёта резонансных частот колебаний атомов водорода в молекуле воды

Т, К	$\Omega_r, \text{ Гц}$	$\Omega_l, \text{ Гц}$
293	$1,37 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^{10}$
313	$4,42 \cdot 10^{10}$	$1,13 \cdot 10^{10}$
333	$2 \cdot 10^{10}$	$0,5 \cdot 10^{10}$
353	$1,13 \cdot 10^{10}$	$0,3 \cdot 10^{10}$

Заключение

Расчетные значения длин волн колебаний молекул воды, димеров и тетраэдров были сравнены с длиной волны резонансного поглощения СВЧ излучения водой. Результаты сравнения приведены ниже.

Длина волны резонансного поглощения – 12,24 см, а длины волн колебаний при температуре 353 К:

Димерного ассоциата -12 см

Тетраэдрического ассоциата – 12,39 см

Близость значений длин волн колебаний димеров и тетраэдров к длине волны резонансного поглощения указывает на преобладание в структуре воды означенных ассоциатов.

Наличие в структуре воды молекул, димерных и тетраэдрических ассоциатов обеспечивает поглощение водой СВЧ излучения в широком диапазоне частот и длин волн.

Кроме того, наличие собственных частот колебаний молекул воды, их ассоциатов, димеров и тетраэдров при различных температурах также способствует расширению полосы поглощения частот СВЧ излучения, воздействующего на воду.

Увеличение частот атомарных колебаний примерно в 1,5 раза, при внешних частотах, равных резонансам молекулы в ряде температур 293К, 313К, 333К, 353К, свидетельствует о достоверности полученных результатов и усилении интенсивности разрушения структуры воды.

Отсутствие подобного разрушения в СВЧ печи связано с тем, что подобное явления станет возможным при ещё большем усилении интенсивности колебаний. Для реализации подобных процессов необходимо воздействие сразу спектра частот в диапазоне от 10^{10} до 10^{14} Гц.

Библиографический список

1. Френкель И. Я. Кинетическая теория жидкостей / И. Я. Френкель. – Москва ; Ленинград : Акад. наук СССР, 1945. – 424 с.
2. North A. M. The collision theory of chemical reaction in liquids. – Methuen [et al.], 1964. – 347 p.
3. Краткий справочник химика / сост. Перельман ; под общ. ред. Б. Н. Некрасова. – Изд. 5-е, стереот. – Москва : Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1955. – 310 с.
4. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Учеб. пособие. В 10 т. Т. 1. Механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – 4-е изд., испр. – Москва : Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 216 с.
5. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – 24-е изд., испр. – Ленинград : Химия, 1986 – 272 с.